

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平3-240777

⑬ Int. Cl. 5

C 07 D 239/52  
A 01 N 43/54  
43/64

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)10月28日

C

6529-4C  
8930-4H  
8930-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全14頁)

⑮ 発明の名称 脂肪酸誘導体、その製造法及び除草剤

⑯ 特願 平2-37145

⑰ 出願 平2(1990)2月20日

⑮ 発明者 原田 勝正 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

⑮ 発明者 安部 敬章 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

⑮ 発明者 白石 泰士 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

⑮ 発明者 松下 明生 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

⑯ 出願人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

最終頁に続く

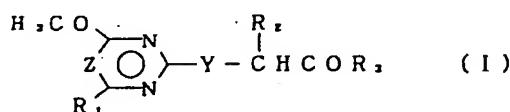
## 明細書

## 1. 発明の名称

脂肪酸誘導体、その製造法及び除草剤

## 2. 特許請求の範囲

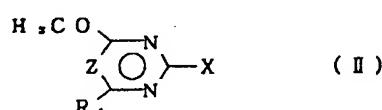
(1) 次式：



(式中、R<sub>1</sub>はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～3のアルコキシ基、又はハロゲン原子を表し；R<sub>2</sub>は置換されていてもよいフェニル基、シアノ基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキルチオ基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかと置換されていてもよい炭素原子数1～8のアルキル基を表すか、炭素原子数2～5のアルケニル基を表すか、炭素原子数2～5のアルキニル基を表すか、或いは又炭素原子数1～5のアルコキシカルボニル基を表し；Zはメチル基、又は窒素原子を表し；Yは酸素原子、又はイオウ原子を表す。)

で示される脂肪酸誘導体又はそのアルカリ付加塩。

(2) 次式：



(式中、R<sub>1</sub> 及び Z は請求項 1 の記載と同義であり；X は脱離基を表す。)

で示される化合物と

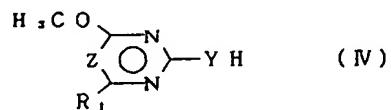
次式：



(式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び Y は請求項 1 の記載と同義である。)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする請求項 1 記載の式 (I) で示される脂肪酸誘導体の製造法。

(3) 次式：



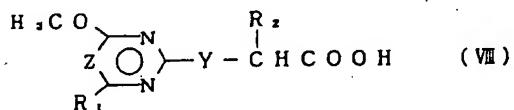
(式中、R<sub>1</sub>、Z 及び Y は請求項 1 の記載と同義である。)

で示される化合物と

る。)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする請求項 1 記載の式 (I) で示される脂肪酸誘導体の製造法。

(5) 次式：



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Z 及び Y は請求項 1 の記載と同義である。)

で示される化合物と

次式： X - R<sub>2</sub> (IX)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする請求項 1 記載の式 (I) で示される脂肪酸誘導体の製造法。

(6) 請求項 5 記載の式 (VII) で示される化合物とエステル化剤 (X) とを反応させて

次式：



(式中、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は請求項 1 の記載と同義であり；X は請求項 2 の記載と同義である。)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする請求項 1 記載の式 (I) で示される脂肪酸誘導体の製造法。

(4) 次式：



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Z 及び Y は請求項 1 の記載と同義である。)

で示される化合物と

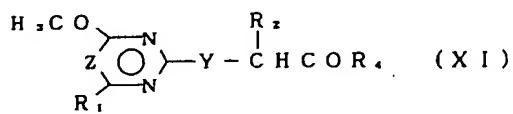
次式： X - R<sub>2</sub> (VII)

(式中、X 及び R<sub>2</sub> は請求項 1 の記載と同義であ

る。)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする請求項 1 記載の式 (I) で示される脂肪酸誘導体の製造法。

(5) 次式：



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Z 及び Y は請求項 1 の記載と同義であり；R<sub>2</sub> はイミダゾリル基、又はトリメチルシリル基を表す。)

を得、

この式 (X I) で示される化合物と

次式： R<sub>2</sub> - H (X II)

(式中、R<sub>2</sub> は請求項 1 の記載と同義である。) で示される化合物とを反応させることを特徴とする請求項 1 記載の式 (I) で示される脂肪酸誘導体の製造法。

(7) 請求項 1 記載の式 (I) で示される脂肪酸誘導体又はそのアルカリ付加塩を有効成分とする除草剤。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な脂肪酸誘導体又はそのアルカリ付加塩、その製造法及びそれを有効成分とする除草剤に関するものである。

(従来の技術)

本発明の新規な脂肪酸誘導体と類似したものとしては、例えば、特開平1-301668号公報などに記載されたものをはじめ、多くの化合物が知られており、また、それらの化合物には除草活性があることも知られている。

しかし、それらの化合物は、一年生の一般広葉雑草には効力を示すものの、難防除広葉雑草（例えば、アサガオ、エビスグサ、オナモミなど）、イネ科雑草（例えば、メヒシバなど）、多年生雑草（例えば、ハマスゲなど）などに対しては十分な効力を有していないという問題点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

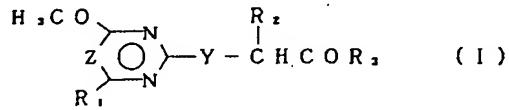
本発明の目的は、新規な脂肪酸誘導体又はそのアルカリ付加塩、その製造法及びそれを有効成分とする除草剤を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、前記の問題点を解決するために鋭意研究した結果、新規な脂肪酸誘導体が、一年生雑草だけでなく、難防除広葉雑草、イネ科雑草及び多年生雑草に対しても優れた除草効果を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

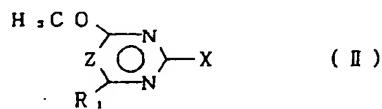
即ち、本発明は、

(1) 次式：



(式中、 $\text{R}_1$  はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～3のアルコキシ基、又はハロゲン原子を表し； $\text{R}_2$  は置換されていてもよいフェニル基、シアノ基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキルチオ基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかと置換されていてもよい炭素原子数1～8のアルキル基を表すか、炭素原子数2～5のアルケニル基を表すか、炭素原子数2～5のアルキニル基を表すか、炭素原子数2～5のアルキニルオキシ基を表すか、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又は炭素原子数1～3のアルキル基で置換されていてもよいフェノキシ基を表すか、水酸基を表すか、炭素原子数1～5のアルキルチオ基を表すか、或いは又炭素原子数2～5のアルケニルチオ基を表し； $\text{Z}$  はメチル基、又は窒素原子を表し； $\text{Y}$  は酸素原子、又はイオウ原子を表す。)

(2) 次式：



(式中、 $\text{R}_1$  及び $\text{Z}$  は前記の記載と同義であり； $\text{X}$  は脱離基を表す。)

で示される化合物と

次式：



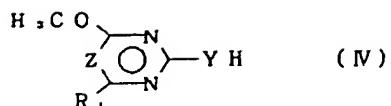
(式中、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び $\text{Y}$  は前記の記載と同義である。)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする前記の式(I)で示される脂肪酸誘導体の製造法

基を表すか、或いは又炭素原子数1～5のアルコキシカルボニル基を表し； $\text{R}_3$  は置換されていてもよいフェニル基、シアノ基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基、炭素原子数1～5のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、又はピリジル基で置換されていてもよい炭素原子数1～8のアルコキシ基を表すか、炭素原子数2～5のアルケニルオキシ基を表すか、炭素原子数2～5のアルキニルオキシ基を表すか、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又は炭素原子数1～3のアルキル基で置換されていてもよいフェノキシ基を表すか、水酸基を表すか、炭素原子数1～5のアルキルチオ基を表すか、或いは又炭素原子数2～5のアルケニルチオ基を表し； $\text{Z}$  はメチル基、又は窒素原子を表し； $\text{Y}$  は酸素原子、又はイオウ原子を表す。)

で示される脂肪酸誘導体又はそのアルカリ付加塩

(3) 次式：

(式中、R<sub>1</sub>、Z及びYは前記の記載と同義である。)

で示される化合物と

次式：

(式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びXは前記の記載と同義である。)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする前記の式(I)で示される脂肪酸誘導体の製造法

(4) 次式：

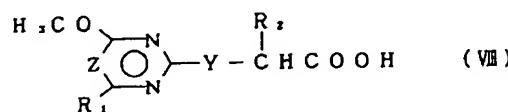
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Z及びYは前記の記載と同義である。)

で示される化合物と

次式： X - R<sub>2</sub> (VII)(式中、X及びR<sub>2</sub>は前記の記載と同義である。)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする前記の式(I)で示される脂肪酸誘導体の製造法

(5) 次式：

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Z及びYは前記の記載と同

義である。)

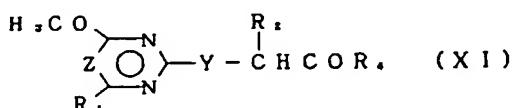
で示される化合物と

次式： X - R<sub>2</sub> (IX)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする前記の式(I)で示される脂肪酸誘導体の製造法

(6) 前記の式(VII)で示される化合物とエステル化剤(X)とを反応させて

次式：

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Z及びYは前記の記載と同義であり；R<sub>4</sub>はイミダゾリル基、又はトリメチルシリル基を表す。)

を得、

この式(X I)で示される化合物と

次式： R<sub>2</sub> - H (X II)(式中、R<sub>2</sub>は前記の記載と同義である。)

で示される化合物とを反応させることを特徴とする前記の式(I)で示される脂肪酸誘導体の製造法

(7) 前記の式(I)で示される脂肪酸誘導体又はそのアルカリ付加塩を有効成分とする除草剤に関するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

前記の目的化合物である新規な脂肪酸誘導体(I)、その製造原料である(II)～(XI)の化合物において、

R<sub>1</sub>としては、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～3のアルコキシ基、ハロゲン原子などを挙げることができるが、その置換基として好ましいハロゲン原子としては、フッ素原子がよい；ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。R<sub>2</sub>としては、置換されていてもよいフェニル基、シアノ基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数1～5のアルキルオキシ基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかと置

換されていてもよい炭素原子数1～8のアルキル基か、炭素原子数2～5のアルケニル基か、炭素原子数2～5のアルキニル基か、炭素原子数1～5のアルコキシカルボニル基などを挙げることができるが；置換されていてもよいフェニル基における置換基としては、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、アセトアミノ基、置換されていてもよいフェノキシ基を挙げることができ、好ましいハロゲン原子としては塩素原子又はフッ素原子がよい；置換されていてもよい好ましいアルキル基としては炭素原子数1～6の直鎖状又は分岐状のものがよく（さらに好ましくは、炭素原子数1～4のものがよい。）、その置換基として好ましいものは、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、プロピルオキシ基などを挙げることができ、アルキルチオ基としてはメチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基などを挙げることができ、アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカル

ボニル基、プロピルオキシカルボニル基などを挙げができる；アルケニル基としては、イソプロピルオキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、1-ブロペニル基、1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基などを挙げができる；アルキニル基としては、1-ブロピニル基、1-ベンチニル基などを挙げができる。

$R_2$ としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子など）、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基又はアセトアミノ基で置換されていてもよいフェニル基、シアノ基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、炭素原子数1～5のアルキルチオ基、炭素原子数1～5のアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、又はビリジル基で置換されていてもよい炭素原子数1～8のアルコキシ基か、炭素原子数2～5のアルケニルオキシ基を表すか、炭素原子数2～5のアルキニルオキシ基を表すか、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又は炭素原子数1～3のアルキル基で置換されていてもよいフェノキシ基を

表すか、水酸基か、炭素原子数1～5のアルキルチオ基か、炭素原子数2～5のアルケニルチオ基などを挙げができるが；置換されていてもよい好ましいアルコキシ基としては、炭素原子数1～6の直鎖状又は分岐状のものがよく（さらに好ましくは、炭素原子数1～4のものがよい。）、その置換基としては、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、プロピルオキシ基などを好ましいものとして挙げることができ、アルキルチオ基としてはメチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基などを好ましいものとして挙げることができ、アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基などを好ましいものとして挙げることができ、ビリジル基としては2-ビリジル基などを好ましいものとして挙げることができ、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子などを好ましいものとして挙げができる；炭素原子数1～5のアルキルチオ基のうちでは、メチルチオ基、

エチルチオ基、プロピルチオ基などを好ましいものとして挙げができる；炭素原子数2～5のアルケニルチオ基のうちでは、炭素原子数3のアルケニルチオ基などを好ましいものとして挙げができる。

$X$ としては、本発明の化合物の製造法1（頁20～22に記載）ではメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ベンジルスルホニル基などを挙げができる、製造法2～4（頁22～25に記載）ではハロゲン原子（塩素、臭素又はヨウ素など）、アルキルチオ基（メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオなど）、ハロゲンで置換されていてもよいアルカンスルホニルオキシ基（メタンスルホニルオキシ、エタンスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシなど）、アリールスルホニルオキシ基（ベンゼンスルホニルオキシ、p-トルエンスルホニルオキシなど）などを挙げができるが、好ましくはハロゲン原子がよい。

$Y$ としては、酸素原子、イオウ原子などを挙げ

ることができる。

Zとしては、メチル基、窒素原子などを挙げることができる。

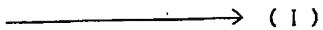
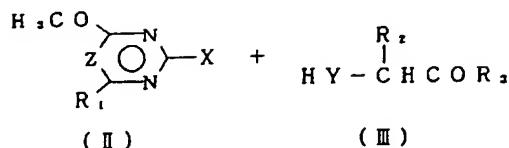
エステル化剤(X)としては、例えば、カルボニルジイミダゾール、トリメチルシリルクロライドなどを挙げることができる。

目的化合物(I)は、R<sub>1</sub>が-OHの場合には、アルカリ金属(例えば、ナトリウム、カリウムなど)、有機アミン(例えば、イソプロピルアミン、ジメチルアミンなどを挙げることができるが、好ましくはイソプロピルアミンがよい)などで容易にアルカリ付加塩を形成することができる。

目的化合物である新規な脂肪酸誘導体(I)としては、不斉炭素原子に基づく光学異性体も挙げることができる。

本発明の目的化合物(I)は、例えば、以下に示す製造法1~6によって、製造することができる。

## (製造法1)



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Z、Y及びXは前記と同義である。)

目的化合物(I)は、通常、原料化合物(II)と原料化合物(III)とを溶媒中で塩基存在下に反応させることによって製造するのが好ましいが、また、無溶媒で原料化合物の(II)と(III)とを加熱溶解させて反応させることによって得ることもできる。

本発明で用いる原料化合物(II)は、例えば、特開昭63-23870に記載の方法に準じて容易に製造することができ、原料化合物(III)は、例えば、日本化学会誌77(2)82などに記載の方法に準じて容易に製造することができる。

溶媒としては、本反応に直接関与しないものであれば特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタリン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロルエタンのような塩素化された又はされていない芳香族、脂肪族の炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのようなエーテル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類又はその含水物；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン；ジメチルスルホキシド；前記溶媒の混合物などを挙げることができる。

塩基としては、例えば、トリエチルアミン、ビリジン、N,N-ジエチルアニリンなどの有機塩基；ナトリウムアミド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水素化ナトリウムなどの無機塩基などを挙げることができる。

目的化合物(I)の製造法は、反応濃度が5~100%で行うことができる。

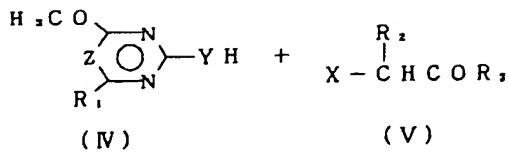
その製造法において、原料化合物(II)と(III)とを用いる割合は、原料化合物(II)1モルに対して、原料化合物(III)0.5~2.0モルの割合で加えることができるが、好ましくは1.0~1.2モルがよい。

その反応温度は、使用する溶媒の沸点以下で行う限り特に限定されないが、通常、室温以上で行うことができ、加温して反応時間を短縮することができる。

その反応時間は、前記の濃度、温度によって変化するが、通常1~12時間で行うことができる。

(以下、余白)

## (製造法2)



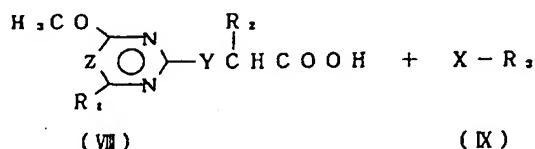
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Z、Y及びXは前記と同義である。)

目的化合物(I)は、製造法1において、原料化合物の(II)のかわりに(IV)を用い、原料化合物の(III)のかわりに(V)を用いて、同様に反応させることによって得ることができる。

なお、本発明で用いる原料化合物(IV)は、例えば、JCS(c), 2035(1966)などに記載の方法に準じて容易に製造することができる。

(以下、余白)

## (製造法4)

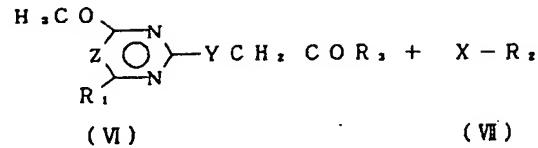


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Z、Y及びXは前記と同義である。)

目的化合物(I)は、製造法1において、原料化合物の(II)のかわりに(VII)を用い、原料化合物の(III)のかわりに(IX)を用いて、通常、室温以上で1~24時間反応させることによって得ることができる。

なお、本発明で用いる原料化合物(VII)は、例えば、特開昭62-174059号公報に記載の方法に準じて容易に製造することができる。

## (製造法3)

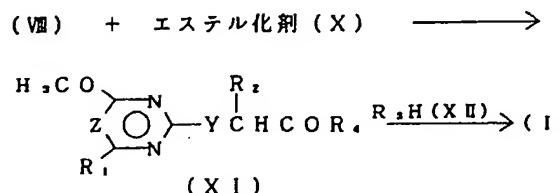


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Z、Y及びXは前記と同義である。)

目的化合物(I)は、製造法1において、原料化合物の(II)のかわりに(VI)を用い、原料化合物の(III)のかわりに(VII)を用いて、通常、-100~50°Cで1~24時間反応させることによって得ることができる。

(以下、余白)

## (製造法5)

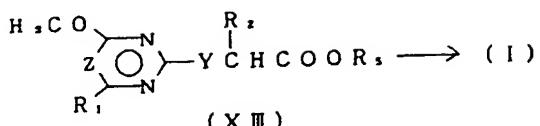


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、Z及びYは前記と同義である。)

目的化合物(I)は、原料化合物(VII)と原料化合物(X)とを製造法1に記載の溶媒、原料化合物使用量、反応時間によって原料化合物(X I)得た後に、この原料化合物(X I)と原料化合物(X II)とを製造法1と同様に反応させることによって得ることができる。

(以下、余白)

(製造法 6)



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{Z}$ 及び $\text{Y}$ は前記と同義であり； $\text{R}_3$ は $\text{OH}$ であり； $\text{R}_3$ は低級アルコールである。)

目的化合物(I)は、(X III)を水-低級アルコール中で当量の水酸化アルカリ金属と室温で1~24時間反応させることによって得ることができる。

本発明の目的化合物(I)は、一年生の一般広葉雑草だけでなく、難防除広葉雑草(アサガオ、エビスグサ、オナモミなど)に対しても優れた除草効果を示し、またさらに、イネ科雑草(例えば、メヒシバなど)やハマスゲなどの多年生雑草に対しても優れた除草効果を示すものである。

ルコール類(メタノール、n-ヘキサン、エチレングリコールなど)、極性溶媒(ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなど)、水などの液体担体；空気、窒素、炭酸ガス、フレオンなどの気体担体(この場合には、混合噴射することができる)などを挙げることができる。

本剤の植物への付着、吸収の向上、薬剤の分散、乳化、展着などの性能を向上させるために使用できる界面活性剤としては、非イオン系、陰イオン系、陽イオン系、両性イオン系などの界面活性剤、例えば、アルコール硫酸エステル類、アルキルスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ポリオキシエチレングリコールエーテルなどを挙げることができる。そして、その製剤の性状を改善するためには、カルボキシメチセルロース、ポリエチレングリコール、アラビアゴムなどを補助剤として用いることができる。

本剤の製造では、前記の担体、界面活性剤、分散剤、補助剤などの他に、その他の農薬(殺菌剤、殺虫剤など)、肥料、土壤改良剤などをそれぞれ

本発明の除草剤は、化合物(I)の1種以上を有効成分として含有するものである。

化合物(I)は、単独で使用することもできるが、通常は常法によって、担体、界面活性剤、分散剤、補助剤などを配合(例えば、粉剤、乳剤、微粒剤、粒剤、水和剤、油性の懸濁液、エアゾールなどの組成物として調製する。)して使用することが好ましい。

担体としては、例えば、タルク、ベントナイト、クレー、カオリン、ケイソウ土、ホワイトカーボン、バーミキュライト、ドロマイド、ゼオライト、消石灰、ケイ砂、無水ケイ酸、硫酸、尿素、木粉、穀粉、セルロースなどの固体担体；炭化水素(ケロシン、石油など)、芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、塩素化炭化水素(クロロホルム、四塩化炭素など)、エーテル類(ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、ケトン類(アセトン、シクロヘキサン、イソホロノンなど)、エステル類(酢酸エチル、エチレングリコールアセテート、マレイン酸ジブチルなど)、ア

の目的に応じて、各々単独で又は適当に組み合わせて使用することができる。

本発明の化合物(I)を製剤化した場合の有効成分濃度は、乳剤では通常1~50重量%、粉剤では通常0.3~25重量%、水和剤では通常1~90重量%、粒剤では通常0.5~5重量%、油剤では通常0.5~5重量%、エアゾールでは通常0.1~5重量%である。

これらの製剤を適当な濃度に希釈して、それぞれの目的に応じて、植物茎葉、土壤、水田の水面に散布するか、又は直接施用することによって各種の用途に供することができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって示す。なお、これらの実施例は、本発明の範囲を限定するものではない。

#### 実施例 1

(I) (2-(4,6-ジメトキシビリミジン-2-イル)オキシ醋酸エチル(化合物1)の合成)

(製造法1)に記載の方法によって、目的化

物(Ⅰ)を合成した。

原料化合物(Ⅱ)である2-ベンジルスルホニル-4,6-ジメトキシビリミジン(1.8g、6.1mmol)、原料化合物(Ⅲ)である2-ヒドロキシ酢酸エチル(1.0g、7.6mmol)、及び炭酸カリウム(1.0g)をジメチルホルムアミド(30ml)に懸濁後、80~90℃で3時間攪拌した。

その反応混合物を室温まで冷却後、水中に注ぎ、トルエンで抽出した。その抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後に、溶剤を減圧下で留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲルC-200、トルエン:酢酸エチル=4:1溶出)によって単離し、淡黄色の油状物である目的化合物(第1表中に化合物1として示した。)を1.2g得た。

(2) [2-(4,6-ジメトキシビリミジン-2-イル)オキシマロン酸ジエチル(化合物24)の合成]

〔製造法2〕に記載の方法によって、目的化合

物(Ⅰ)を合成した。

原料化合物(Ⅳ)である2-ヒドロキシ-4,6-ジメトキシビリミジン(1.6g、10.3mmol)、原料化合物(Ⅴ)である2-プロモマロン酸ジエチル(2.8g、11.8mmol)及び炭酸カリウム(1.6g)をジメチルホルムアミド(30ml)に懸濁後、100~120℃で6時間攪拌した。

その反応混合物を室温まで冷却後、水中に注ぎ、トルエンで抽出した。その抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後に、溶剤を減圧下で留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲルC-200、トルエン:酢酸エチル=9:1溶出)によって単離し、淡黄色の油状物である目的化合物(第1表中に化合物24として示した。)を2.2g得た。

(3) [2-(4,6-ジメトキシ-2-イル)オキシ-3-フェニルプロピオン酸メチル(化合物20)の合成]

〔製造法3〕に記載の方法によって、目的化合

物(Ⅰ)を合成した。

原料化合物(Ⅵ)である2-(4,6-ジメトキシ-2-イル)オキシ酢酸メチル(1.4g、6.1mmol)をテトラヒドロフラン(15ml)に溶解し、-76℃に冷却した。

これに、窒素雰囲気下、リチウムビストリメチルシリルアミドテトラヒドロフラン溶液(1M、6.2ml)を添加後15分間攪拌し、原料化合物(Ⅶ)であるベンジルプロマイド(1.1g、6.5mmol)を添加して-76℃で3時間攪拌した後に室温に戻した。

このようにして得られた反応混合物を水中に添加し、トルエンで抽出した。その抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後に、溶剤を減圧下で留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲルC-200、トルエン:酢酸エチル=8:1溶出)によって単離し、淡黄色の油状物である目的化合物(第1表中に化合物20として示した。)を0.4g得た。

(4) [2-(4,6-ジメトキシビリミジン-2-

イル)オキシ吉草酸シアノメチル(化合物16)の合成]

〔製造法4〕に記載の方法によって、目的化合物(Ⅰ)を合成した。

原料化合物(Ⅷ)である2-(4,6-ジメトキシビリミジン-2-イル)オキシ吉草酸(0.8g、3.1mmol)、原料化合物(Ⅸ)であるクロロアセトニトリル(0.4g、5.3mmol)、及び炭酸カリウム(0.5g)をジメチルホルムアミド(10ml)に懸濁後、60~70℃で4時間攪拌した。

その反応混合物を室温まで冷却後、水中に注ぎ、トルエンで抽出した。その抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後に、溶剤を減圧下で留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ワコーゲルC-200、トルエン:酢酸エチル=9:1溶出)によって単離し、淡黄色の油状物である目的化合物(第1表中に化合物16として示した。)を0.7g得た。

(5) [2-(4,6-ジメトキシビリミジン-2-

イル) オキシ吉草酸アリルエステル (化合物 28) の合成)

(製造法 5) に記載の方法によって、目的化合物 (I) を合成した。

原料化合物 (VII) である 2-(4, 6-ジメトキシビリミジン-2-イル) オキシ吉草酸 (0.7 g、2.7 mmol) を THF (18 mL) に溶解し、カルボニルジイミダゾール (0.5 g、3.3 mmol) を加えて 2 時間加熱還流攪拌した。室温まで冷却後、炭酸カリウム (0.42 g) 及びアリルアルコール (0.3 g、5.2 mmol) を加えて 5 時間加熱還流攪拌した。

反応終了後、室温まで冷却し、反応混合物を水中に添加し、トルエンで抽出した。

その抽出液を水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後に、溶剤を減圧下で留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ワコーゲル C-200、トルエン:酢酸エチル = 9:1 溶出) によって単離し、淡黄色の油状物である目的化合物 (第 1 表中に化合物 28 として示した。) を 0.5 g 得た。

(6) (2-(4, 6-ジメトキシビリミジン-2-イル) オキシ吉草酸 (化合物 2) の合成)

(製造法 6) に記載の方法によって、目的化合物 (I) を合成した。

原料化合物 (XIII) である 2-(4, 6-ジメトキシビリミジン-2-イル) オキシ吉草酸エチル (1.0 g、3.7 mmol) をエタノール (16 mL) に溶解し、水酸化ナトリウム (0.16 g) を含む水 (16 mL) を室温で添加し、そのまま 5 時間攪拌した。

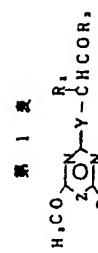
反応後、エタノールを減圧下で留去し、トルエンで 1 回洗浄した。水層を酸性に戻し、酢酸エチルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後に、溶剤を減圧下で留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ワコーゲル C-200、トルエン:酢酸エチル:酢酸 = 8:2:1 溶出) によって単離し、白色結晶の目的化合物 (第 1 表中に化合物 2 として示した。) を 0.7 g 得た。

(7) (第 1 表中の化合物 3~15、17~19、21~23、25~27、29~37 の合成)

(1)~(6) と同様の合成方法で、第 1 表中に示したような目的化合物 (I) (第 1 表中に、化合物 3~15、17~19、21~23、25~27、29~37 として示した。) を得た。

以上のようにして得られた目的化合物 (I) を第 1 表に示す。

(以下、余白)



化合物	R <sub>1</sub>	Z	Y	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物性
1	OCH <sub>3</sub>	CH	O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n_{D}^{20} = 1.4848$
2	-	-	-	-	OH	<sup>mp.</sup> 136~137 °C
3	-	-	-	-	O- <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$n_{D}^{20} = 1.4800$
4	-	-	-	a-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n_{D}^{20} = 1.4792$
5	-	N	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - 	OCH <sub>3</sub>	
6	O-1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	O	a-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
7	OCH <sub>3</sub>	CH	S	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	
8	-	-	O	1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n_{D}^{20} = 1.4822$
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	-	a-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	$n_{D}^{20} = 1.4903$
10	OCH <sub>3</sub>	-	S	-CH <sub>2</sub> CN	OCH <sub>3</sub>	
11	-	-	O	a-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n_{D}^{20} = 1.5120$
12	-	N	S	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	
13	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	O	a-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>mp.</sup> 38~40 °C
14	OCH <sub>3</sub>	CH	-	-CH <sub>2</sub> - 	OCH <sub>3</sub>	
15	-	-	-	1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n_{D}^{20} = 1.4837$
16	-	-	-	a-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n_{D}^{20} = 1.4833$
17	OCH <sub>3</sub>	-	-	-	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	$n_{D}^{20} = 1.4891$
18	-	-	-	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>mp.</sup> 89~90 °C
19	-	-	S	-CH <sub>2</sub> - 	OCH <sub>3</sub>	$n_{D}^{20} = 1.5616$
31	-	-	O	a-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-OH-H <sub>2</sub> N-1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
32	-	-	-	-	-OCH <sub>2</sub> - 	
33	-	-	-	-	-OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	<sup>mp.</sup> 41~42 °C
34	-	-	-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - 	OCH <sub>3</sub>	
35	-	-	S	-CH <sub>2</sub> - 	-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
36	-	-	-	a-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n_{D}^{20} = 1.5151$
37	-	-	O	-	OH	<sup>mp.</sup> 108~109 °C

第 1 表 (续)

化合物	R <sub>1</sub>	Z	Y	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	物性
20	OCH <sub>3</sub>	CH	O	-CH <sub>2</sub> - 	OCH <sub>3</sub>	$n_{D}^{20} = 1.5327$
21	-	-	-	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
22	-	N	S	-CH <sub>2</sub> C≡CH	OCH <sub>3</sub>	
23	-	CH	O	a-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
24	-	-	-	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>mp.</sup> 38~40 °C
25	-	-	-	a-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-SCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
26	OCH <sub>2</sub> F	-	-	-	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
27	OCH <sub>3</sub>	-	-	-	-OCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n_{D}^{20} = 1.4833$
28	-	-	-	-	-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	$n_{D}^{20} = 1.4891$
29	-	-	-	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>mp.</sup> 89~90 °C
30	-	-	S	-CH <sub>2</sub> - 	OCH <sub>3</sub>	$n_{D}^{20} = 1.5616$
31	-	-	O	a-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-OH-H <sub>2</sub> N-1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
32	-	-	-	-	-OCH <sub>2</sub> - 	
33	-	-	-	-	-OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	<sup>mp.</sup> 41~42 °C
34	-	-	-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - 	OCH <sub>3</sub>	
35	-	-	S	-CH <sub>2</sub> - 	-O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
36	-	-	-	a-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$n_{D}^{20} = 1.5151$
37	-	-	O	-	OH	<sup>mp.</sup> 108~109 °C

## 実施例 2

## (1) (粒剤の調製)

化合物 を 8 重量部、ベントナイト 30 重量部、タルク 59 重量部、ネオベレックスパウダー（商品名：花王アトラス製）1 重量部及びリグニンスルホン酸ソーダ 2 重量部を均一に混合し、次いで少量の水を添加して混練した後、造粒、乾燥して粒剤を得た。

## (2) (水和剤の調製)

化合物 を 50 重量部、カオリン 46 重量部、ネオベレックスパウダー（商品名：花王アトラス製）2 重量部及びデモール N（商品名：花王アトラス製）2 重量部を均一に混合し、次いで粉碎して水和剤を得た。

## (3) (乳剤の調製)

化合物 を 30 重量部、キシレン 60 重量部、ジメチルホルムアミド 5 重量部及びソルボール 3005 X（商品名：東邦化学工業製）5 重量部を加えて均一に混合し、溶解して乳剤を得た。

## (4) (粉剤の調製)

化合物 を 5 重量部、タルク 50 重量部及びクレー 45 重量部を均一に混合して粉剤を得た。

## 実施例 3

## (1) (水田除草試験)

1/5000 アールのワグネルボットに宇部土壌（沖積埴土）を充填し、雜草（ノビエ、ウリカワ、ホタルイ、ミズガヤツリ）の種子又は塊茎を植え、水を加えて水深 3 cm の状態にした。

実施例 2 に準じて調製した第 1 表に示す目的化合物 (I) の水和剤を、界面活性剤 (0.05%) を含む水で希釈し、ノビエ 1 葉期に、これらの各薬液中における化合物 (I) の有効濃度が 20 g/a となるようにビベットを用いて滴下処理した。そして、平均気温 25 ℃ のガラス室で 3 週間管理した後に、それらの除草効果を調査した。

なお、薬剤効果の評価は、無処理区の状態と比較して、6 段階 (0: 無害 (正常発育)、1: 僅少害、2: 小害、3: 中害、4: 大害、5: 完全枯死) で示した。

その結果を第 2 表に示す。

第 2 表

化 合 物	ノ ビ エ	ミ ズ ガ ヤ ツ リ	ウ リ カ ワ	ホ タ ル イ
1	4	5	5	5
2	5	5	5	5
3	5	5	4	5
4	5	5	5	5
8	5	5	5	5
11	5	5	5	5
15	5	5	5	5
16	5	5	5	5
30	5	5	5	5

## (2) (畑作土壤処理試験)

1/5000 アールのワグネルボットに宇部土壌（沖積埴土）を充填し、メヒシバ、ノビエ、シロザ、イヌビニ、アサガオ、エビスグサ、オナモミ、ハマスゲの種子又は塊茎を植えて覆土した。

実施例 2 に準じて調製した第 1 表に示す目的化

合物 (I) の水和剤を、界面活性剤 (0.05%) を含む水で希釈し、これらの各薬液中における化合物 (I) の有効濃度が 20 g/a となるように各土壌表面に均一に噴霧した。そして、平均気温 25 ℃ のガラス室で 3 週間管理した後に、それらの除草効果を調査した。

その結果を第 3 表に示す。

(以下、余白)

第 3 表

化 合 物	メ ヒ シ バ	ノ ビ エ	シ ロ ザ	イ ヌ ビ ュ	ア サ ガ オ	エ ビ ス グ サ	オ ナ モ ミ	ハ マ ス ゲ
1	5	4	5	5	4	4	4	3
2	5	4	5	5	3	4	3	3
3	4	4	4	4	4	4	4	4
4	5	5	5	5	5	4	4	4
8	5	5	5	5	5	5	4	5
9	4	3	5	4	3	4	3	4
15	5	5	5	5	5	5	4	5
28	5	5	5	5	5	5	5	5
30	5	5	5	5	5	5	5	5

## (3) (畑作茎葉処理試験)

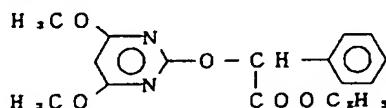
1/5000アールのワグネルボットに火山灰土壌を充填し、メヒシバ、ノビエ、シロザ、イヌビュ、アサガオ、エビスグサ、オナモミ、ハマスゲの種子又は塊茎を植えて覆土し、2週間育成し

た。

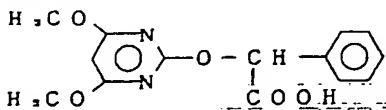
実施例2に準じて調製した第1表に示す目的化合物(I)の水和剤、界面活性剤(0.05%)を含む水で2000ppmに希釈し、前記の各植物体に均一に噴霧した。そして、平均気温25℃のガラス室で3週間管理した後に、それらの除草効果を調査した。

その結果を第4表に示す。なお、比較化合物としては、特開平1-301668号公報に記載されている次に示したような化合物A、化合物Bを用いた。

(化合物A)



(化合物B)



## (発明の効果)

本発明の新規な脂肪酸誘導体は、一年生の一般広葉雑草だけでなく、難防除広葉雑草に対しても優れた除草効果を示し、また、多年生雑草に対しても優れた除草効果を示すものである。

特許出願人 宇部興産株式会社

化 合 物	メ ヒ シ バ	ノ ビ エ	シ ロ ザ	イ ヌ ビ ュ	ア サ ガ オ	エ ビ ス グ サ	オ ナ モ ミ	ハ マ ス ゲ
1	5	4	4	4	4	3	3	3
3	4	4	5	5	5	4	4	4
4	4	4	5	4	4	4	4	4
8	4	4	4	4	4	4	4	3
9	4	4	5	4	4	5	5	4
11	5	5	5	5	5	5	5	4
15	4	4	5	5	4	5	5	4
16	5	5	5	5	5	5	5	5
28	5	5	5	5	5	5	5	5
30	4	4	5	5	5	5	5	4
31	5	5	5	5	5	4	4	4
36	—	—	—	—	—	5	5	5
37	—	—	—	—	—	5	5	5
A	—	—	—	—	—	3	3	1
B	—	—	—	—	—	1	5	0

第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 07 D 239/60		6529-4C
251/26		8412-4C
251/30		8412-4C
251/38		8412-4C
401/12		8213-4C

⑦発明者 山本 薫 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**